

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-202489  
(43)Date of publication of application : 30.07.1999

---

(51)Int.CI. G03F 7/039  
C08L 79/08  
C09D179/08  
G03F 7/004  
G03F 7/075

---

(21)Application number : 10-004120 (71)Applicant : TORAY IND INC  
(22)Date of filing : 12.01.1998 (72)Inventor : TOMIKAWA MASAO  
YOSHIDA TOMOYUKI  
MIURA YASUO

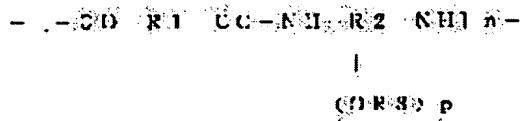
---

## (54) PHOTOSENSITIVE HEAT RESISTANT RESIN PRECURSOR COMPOSITION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive type photosensitive heat resistant resin precursor compsn. developable with an aq. alkali soln. and excellent in sensitivity even in a large film thickness.

SOLUTION: The photosensitive heat resistant resin precursor compsn. contains a polymer represented by the formula and a compd. which generates a Lewis acid under UV and/or radiation. In the formula, R1 is a 2-30C divalent org. group, R2 is 6-40C tri- to hexavalent org. group, R3 is a monovalent org. group which is converted to a hydroxyl group when dissociated in the presence of an acid and is a 3-20C alkoxy carbonyl group, (n) is an integer of 10-100,000 and (p) is an integer of 1-4. The compsn. can form a pattern with slight exposure even in a large final film thickness of about 10 µm and a film of the compsn. after heat treatment is excellent in solvent resistance.



OR 3D P

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.01.2005  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-202489

(43) 公開日 平成11年(1999)7月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 03 F 7/039  
 C 08 L 79/08  
 C 09 D 179/08  
 G 03 F 7/004  
 7/075

識別記号

5 0 3  
 5 1 1

F I

C 03 F 7/039  
 C 08 L 79/08  
 C 09 D 179/08  
 G 03 F 7/004  
 7/075

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-4120

(22) 出願日

平成10年(1998)1月12日

(71) 出願人

000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者

富川 真佐夫  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者

吉田 智之  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者

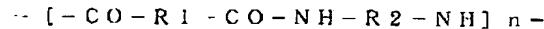
三浦 康男  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

## (54) 【発明の名称】 感光性耐熱性樹脂前駆体組成物

## (57) 【要約】

【課題】 アルカリ水溶液で現像可能な、膜厚が厚くなつても、感度の優れたポジ型の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を得る。

【解決手段】 (a) 一般式(1)で表されるポリマー



| (1)

(COR 3) p

(式中、R<sub>1</sub>は炭素数2以上30までの2価の有機基、R<sub>2</sub>は炭素数6から40までの3価から6価の有機基、R<sub>3</sub>は酸の存在下解離して水酸基となる1価の有機基で

と、(b) 紫外線かつ／または放射線によりルイス酸を発生する化合物とを含有することを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

## 【化1】

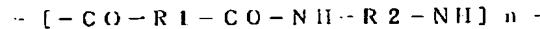
あり、炭素数3から20までのアルコキシカルボニル基、nは10から10000までの整数、pは1から4までの整数である。)

(2)

特開平11-202489

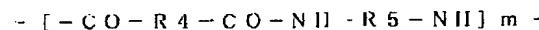
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 一般式(1)で表されるポリマーと、(b) 紫外線かつ／または放射線によりルイス酸を



$$\begin{array}{c} | \\ (\text{OR}_3)_p \end{array} \quad (1)$$

(式中、R<sub>1</sub>は炭素数2以上30までの2価の有機基、R<sub>2</sub>は炭素数6から40までの3価から6価の有機基、R<sub>3</sub>は酸の存在下解離して水酸基となる1価の有機基であり、炭素数2から20までのアルコキシカルボニル基、nは10から100000までの整数、pは1から4までの整数である。)



$$\begin{array}{c} | \\ (\text{COOR}_6)_q \end{array} \quad (2)$$

$$(\text{OR}_7)_r$$

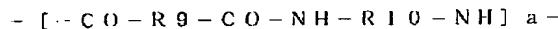
(式中、R<sub>4</sub>は炭素数2から30までの3または4価の有機基、R<sub>5</sub>は炭素数6から40の3から6価の有機基、R<sub>6</sub>は水素原子、または炭素数1から20までの1価の有機基であり、R<sub>7</sub>は酸の存在下解離して水酸基となる1価の有機基であり、炭素数2から20までのアルコキシカルボニル基、mは10～100000までの整

$$(\text{OR}_8)_s$$

数、qは1または2、rは1から3の整数である。)

【請求項3】(a) 一般式(3)で表されるポリマーと、(b) 紫外線かつ／または放射線によりルイス酸を発生する化合物とを含有することを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【化3】

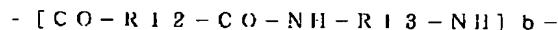


$$\begin{array}{c} | \\ (\text{COOR}_{11})_t \end{array} \quad (3)$$

(式中、R<sub>8</sub>は酸の存在下解離して水酸基となる1価の有機基であり、素数2から20までのアルコキシカルボニル基、R<sub>9</sub>は少なくとも6個の炭素原子を含む4から8価の有機基、R<sub>10</sub>は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の基、R<sub>11</sub>は水素または炭素数1から20の有機基、aは10～100000までの整数、sは1から4の整数、tは1または2である。)

【請求項4】一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリマー成分中にフッ素原子が5から25重量%含まれることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【請求項5】一般式(1)、(2)、(3)で表される



$$\begin{array}{c} | \\ (\text{COOR}_{14})_u \end{array} \quad (4)$$

(式中、R<sub>12</sub>は炭素数2から30までの3価または4価の有機基、R<sub>13</sub>の5から30モル%はケイ素原子を含有した炭素数4から20までの2価の基であり、R<sub>13</sub>の70から95モル%は炭素数2から30までの2価の有機基を表している。R<sub>14</sub>は水素原子かつ／または

発生する化合物とを含有することを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【化1】

$$\begin{array}{c} | \\ (\text{OR}_3)_p \end{array}$$

【請求項2】(a) 一般式(2)で表されるポリマーと、(b) 紫外線かつ／または放射線によりルイス酸を発生する化合物とを含有することを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【化2】

$$(\text{OR}_7)_r$$

数、qは1または2、rは1から3の整数である。)

【請求項3】(a) 一般式(3)で表されるポリマーと、(b) 紫外線かつ／または放射線によりルイス酸を発生する化合物とを含有することを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【化3】

ポリマーにおいて、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>10</sub>成分に水酸基を有さずケイ素原子を有するジアミンがR<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>10</sub>成分の1から20モル%含まれることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【請求項6】一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリマー100重量部に、一般式(4)で表される化合物が1から50重量部含まれることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【化4】

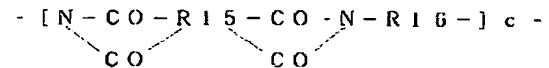
炭素数1から20までの1価の有機基、bは1から10000までの整数、uは1または2である。)

【請求項7】一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリマー100重量部に、一般式(5)で表される化合物を1から50重量部含まれることを特徴とする請求項

(3)

特開平 11-202489

1～3のいずれか記載の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。



(R15は炭素数2から30までの4価の有機基、R16の5から30モル%はケイ素原子を含有した炭素数4から30までの2価の基、R16の70から95モル%は、炭素数2から30までの2価の有機基。cは1から100000までの整数。)

【請求項8】紫外線かつ／または放射線によりルイス酸を発生する化合物により発生するルイス酸が炭素数1から20までのスルホン酸類であることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

【請求項9】請求項1～3のいずれかに記載された化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を含有することを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の表面保護膜として有用な感光性組成物、特に水系の現像液で現像でき、かつ膜厚が10μmと厚い場合も、感度が高く良好なパターンを形成できるポジ型の感光性樹脂前駆体組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】露光した部分が現像により溶解するポジ型の耐熱性樹脂前駆体組成物としては、ポリアミド酸にナフトキノンジアジドを添加したもの（特開昭52-13315号公報）、水酸基を有する可溶性ポリイミドにナフトキノンジアジドを添加したもの（特開昭64-60630号公報）、水酸基を有するポリアミドにナフトキノンジアジドを添加したもの（特開昭56-27140号公報）などが知られている。

【0003】しかしながら、ポリアミド酸にナフトキノンジアジドを添加したものはナフトキノンジアジドのアルカリに対する溶解阻害効果よりポリアミド酸のカルボキシル基の溶解性が高いために、ほとんどの場合希望するパターンを得ることが出来ないという問題点があった。また、水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂を添加したものでは、上述の問題点は少なくなったものの、可溶性にするために構造が限定されること、得られるポリイミド樹脂の耐溶剤性が悪い点などが問題であった。水酸基を有するポリアミド樹脂にナフトキノンジアジドを添加したものも、溶解性を出すために構造にある限りはあること、また、最終膜厚が10μm以上と厚くなると、ポリマー膜による光吸収が大きくなることと、光反応を起こさせる必要のあるナフトキノンジアジドスルホン酸エステル分子の数が増えるために、必要な露光量が

#### 【化5】

(5)

増大する。このために、感度が低下し、ウェハー1枚を露光処理に要する時間が膨大になり、生産効率を低下させる問題があった。

【0004】また、紫外線により酸を発生する化合物と酸による化学反応でポリマーの溶解性を変えることで感度を飛躍的に増大させたフォトレジスト化合物がItohらにより報告されている（H.Itoh and C.G.Willson, Polymer Engineering Science誌 23巻、1012頁、（1983年））。しかしながら、ここで述べられているポリマーはポリヒドロキシスチレンなどの耐熱性の非常に悪い樹脂であり、フォトレジストとして使用できる可能性はあるものの、膜を永久に残す耐熱性の必要なLSIの保護膜などには使用することは出来なかった。

【0005】また、可溶性の特殊な構造を有したポリイミドのフェノール性水酸基をテープトキシカルボニル基（t-BOC基）で保護した可溶性ポリイミドに光酸発生剤を加えて感光性を付与したものは、表らにより報告されている（表、山岡、日東技報、28巻（2号）、37頁、（1990年））。しかしながら、このようなポリイミド樹脂は、有機溶媒に可溶性になっているために、LSIの保護膜などに使用すると、膜の耐溶剤性が悪いために、工程中で膜が溶解するという致命的な問題点があった。

【0006】以上の欠点を考慮し、本発明者等は有機基で保護された水酸基を有するポリアミド酸エステル、あるいは有機基で保護された水酸基を有したポリアミドに光酸発生剤を添加することで、光照射された部分に発生した酸が水酸基を保護している有機基を脱離させ、アルカリ現像液に溶解する状態になることを見出した。さらに、熱処理により環化反応を起こさせることで、膜に耐溶剤性を持たせることを可能にした。また、この光反応の量子収率が1を越えるものであるために、少ない露光量で大きな変化が起こるために、感度を著しく向上できることを見出し、本発明に至ったものである。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】最終膜厚が10μm程度と厚い膜厚でも、少ない露光量でパターンを形成でき、かつ、熱処理した膜の耐溶剤性に優れたポジ型の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を提供することを目的とするものである。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、（a）一般式（1）で表されるポリマーと、（b）紫外線かつ／または放射線によりルイス酸を発生する化合物を含有するこ

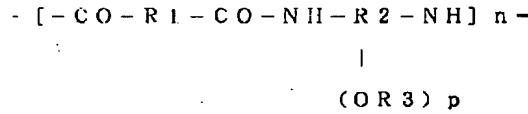
(4)

特開平11-202489

とを特徴とする感光性耐熱性樹脂前駆体組成物である。

【0009】

【化6】



(式中、R 1 は炭素数2以上30までの2価の有機基、R 2 は炭素数6から40までの3価から6価の有機基、R 3 は酸の存在下解離して水酸基となる1価の有機基であり、炭素数2から20までのアルコキシカルボニル基、n は10から10000までの整数、p は1から4までの整数である。)

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における一般式(1)で表されるポリマーは、加熱あるいは適当な触媒により、オキサゾール環を形成するポリマーとなり得るものである。

【0011】上記一般式(1)中、R 1 はジカルボン酸の構造成分を表しており、このジカルボン酸は芳香族環を含有し、かつ、炭素数6~30の2価の基が好ましい。具体的には、フタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジカルボキシジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジカルボキシジフェニルプロパン、ベンゾフェノンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されない。また、得られる耐熱性樹脂の耐熱性、耐溶剂性に問題のない範囲で、アジピン酸、蔥酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族のジカルボン酸を共重合することもできる。このような脂肪族のジカルボン酸の共重合量は酸成分の1から30モル%が好ましい。30モル%以上になると得られる膜の耐熱性が低下するので好ましくない。

【0012】上記一般式(1)中、R 2 は保護されたヒドロキシジアミノ化合物の構造成分を表している。この中で、R 2 の好ましい例としては、2, 2-ビス(m-アミノ-p-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、ヒドロキシメタフェニレンジアミン、2, 2-ビス(p-アミノ-m-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3-ヒドロキシ-1, 5-ジアミノベンゼン、6-ヒドロキシ-2, 4-ジアミノピリミジン、5, 6-ジアミノ-2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2, 4-ジアミノ-6-ヒドロキシトリアジンなどをR 3 で保護したものを挙げることができる。

【0013】また、ジアミン成分の1から30モル%

範囲で、水酸基の無いパラファニレンジアミン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ジメチルベンチジン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジアミン、あるいはエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシリジアミン、メチレンビスシクロヘキシリジアミンなどの脂肪族ジアミンを共重合することができる。共重合量が30モル%を越えると得られる耐熱性樹脂の耐熱性が低下すること、光照射後の現像処理において、アルカリ現像液に対する溶解性が低下するなどの問題点がある。

【0014】一般式(1)におけるR 3 は、紫外線などの照射により発生した酸により、脱離反応が起こり、水酸基に変換されるものを表している。この例としては、セブトキシカルボニル基が特に好ましいが、その他メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基などの炭素数2から20までのアルコキシカルボニル基が好ましい。

【0015】本発明において一般式(2)で表されるポリマーは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環を形成するポリマーとなり得るものである。

【0016】一般式(2)において、R 4 はカルボン酸成分を表しており、好ましいものとしては3価のトリメリット酸、トリメシン酸、4価のピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、(ヘキサフルオロイソブロピリデン)ジタル酸などの芳香族を有した3価、または4価の基が好ましいが、これ以外の脂肪族を有したブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、エチレンジアミン4酢酸などの化合物を酸成分の1から30モル%共重合することもできる。これらの脂肪族の酸の共重合量が30モル%を越えると得られる膜の耐熱性が低下するので好ましくない。

【0017】一般式(2)において、R 5 は保護されたヒドロキシ基含有ジアミノ化合物成分を表しており、R 2 成分と同じ構造のものを好ましい化合物として使用することが出来る。

【0018】一般式(2)において、R 6 は水素原子または、炭素数1から20までの1価の有機基を示しており、得られるポリマーの溶解性の面より構造を変えることが出来る。すなわち、水素原子ではアルカリ水溶液に対する溶解性が非常に早く、炭素数が大きくなるに従い溶解速度が遅くなる。また、炭素数が20を越えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる。これらの点より、R 6 は1種単独でもよいが、複数種を共存させて溶解速度を

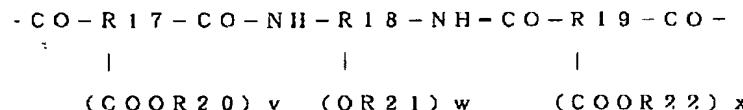
(5)

特開平11-202489

調整することが出来る。

【0019】一般式(2)において、R7は一般式(1)におけるR3と同一のものを使用することが出来る。

【0020】一般式(3)において、R8は一般式(1)におけるR3と同一のものを使用することが出来る。



式中、R17、R19は炭素数2から30の3価または4価の有機基、R18は炭素数2から30までの3価から6価の有機基、R20、R22は、水素原子、かつ／または炭素数1から20までの1価の有機基、R21は酸の存在下解離して水酸基となる1価の有機基であり、t-ブロキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、

【0021】一般式(3)においてR9は、保護された水酸基を有したカルボン酸成分を示しており、下記の式に示したような構造のものを好ましいものとして挙げることが出来る。

【0022】

【化7】

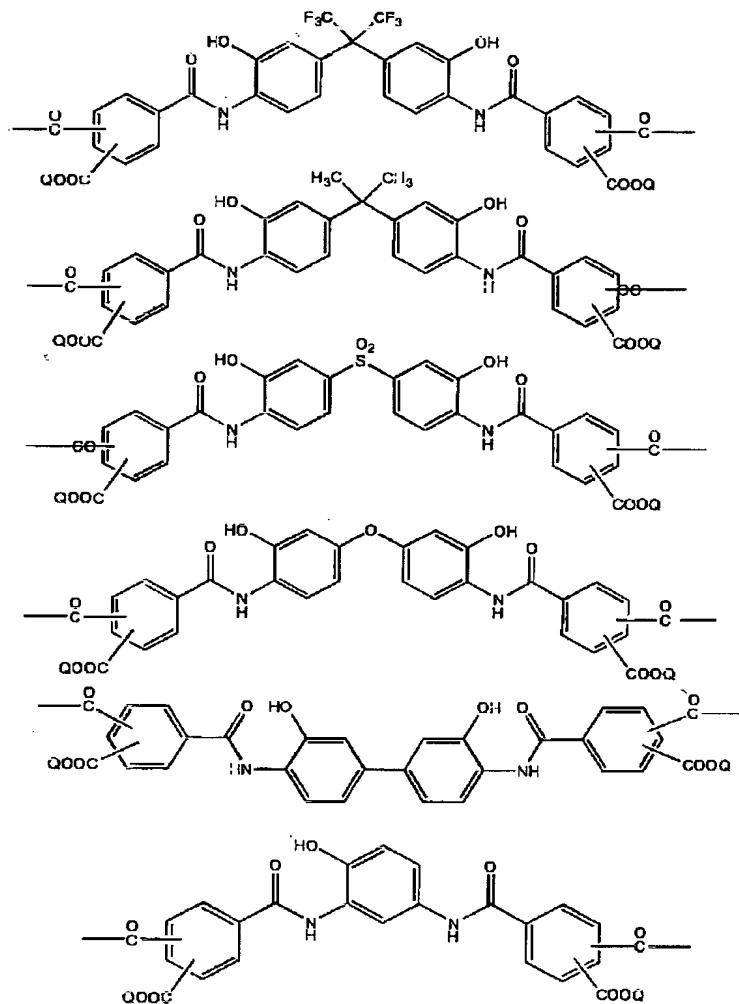
エトキシカルボニル基などの炭素数3から20までのアルコキシカルボニル基、v、xは1または2、wは1から4までの整数を表す。また具体的な化合物の構造は以下の式に示す。

【0023】

【化8】

(6)

特開平11-202489



Qは水素原子、あるいは炭素数1から20の有機基。

一般式(3)において、R<sub>10</sub>はジアミン成分を示しており、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンなどの芳香族ジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシリジアミン、メチレンビスシクロヘキシリジアミンなどの脂肪族アミン、一般式(2)におけるR<sub>4</sub>を使用することが出来る。

【0024】一般式(4)において、R<sub>11</sub>はカルボン酸成分を表しており、一般式(2)におけるR<sub>4</sub>と同様なものを使用することが出来る。

【0025】一般式(4)において、R<sub>12</sub>は、その構成成分の5から30モル%はケイ素原子を含有した炭素数4から30までの2価の基を含み、それ以外には炭素数2から30までの2価の有機基を示している。このようなケイ素原子含有ジアミン化合物の例としては1、3

ービス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ビス(アーミノプロピル)ヘキサメチルテトラシロキサン、1、3-ビス(4'-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、末端アミノ基変性シリコンオイルなどを使用することが出来る。ケイ素原子含有ジアミン成分以外のジアミンは一般式(3)におけるR<sub>10</sub>と同様のものを使用することが出来る。

【0026】一般式(4)において、R<sub>13</sub>は一般式(2)におけるR<sub>6</sub>と同様のものを使用することが出来る。

【0027】一般式(5)は、一般式(4)で示される構造のものがイミド閉環したものを表しており、R<sub>15</sub>は一般式(4)におけるR<sub>11</sub>で示される構造のものがイミド閉環したものを示している。R<sub>16</sub>は一般式(4)におけるR<sub>13</sub>と同等のものを示している。

【0028】一般式(2)、(3)におけるポリマーはジシクロヘキシリカルボジイミド、無水酢酸、ビリジ

ン、無水トリフルオロ酢酸、トリエチルアミンなどの脱水閉環触媒の存在下、あるいは60°Cから200°Cの温度を加えて熱的に脱水閉環することでイミド環、イソイミド環を部分的に形成することが出来る。このようなイミド環、イソイミド環は全体の1から70%になることが好ましい。この範囲を越えると、アルカリ水溶液に対する溶解性が低下したり、吸収が大きくなり、得られる感光性耐熱性樹脂前駆体組成物の感度が低下するなどの問題が生じる。

【0029】本発明において、このようなポリマーの撓水性を向上させる目的でフッ素原子を含有させることが好ましい。しかしながら、フッ素原子がポリマー中の25重量%以上になると、得られるポリマーの溶解性が向上するために、耐薬品性が低下する問題がある。このようなことより、本発明のポリマーにフッ素原子を5から25重量%加えることが好ましい。

【0030】本発明において、紫外線かつ/または放射線によりリス酸を発生する化合物としては、ベンゾイントシレート、2-(4'-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ジフェニルヨードトリフルオロメタンスルフェート、トリフェニルスルフィドヘキサフルオロアンチモネート、フタルイミジルトリフレート、フタルイミジルニトロベンゼンスルフォネート、ナフトアルイミジルトリシレート、ピロガロールトリメシレート、ジフェニルヨードカンファースルフォネート、ナフトイミジルカンファースルフォネート、ナフトイミジルトリフレートなどを挙げることが出来るが、これ以外の紫外線により酸を発生するものも使用することが出来る。特に酸としてはメタンスルホン酸、トリフルオロメチルメタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸などのスルホン酸類を発生するものが好ましい。これらのスルホン酸類は、ヘキサフルオロアンチモネートなどの超強酸と言われるものに比べると、酸性度が低いために大気中のアミン成分の影響を受けにくく、安定性に優れたものを得ることが出来る。

【0031】さらに、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルなどの光照射でカルボン酸に転移する化合物なども併用することが出来る。このようなナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物としては、ポリヒドリキシベンゾフェノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ピロガロール、メチルガリック酸、ナフトールなどのフェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸がエステル結合したものを使用することが出来る。

【0032】これらの耐熱性高分子前駆体は以下の方法によって合成される。すなわち、ヒドロキシジアミノ化合物をN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ガンマブチロラクトンなどの極性溶媒に溶解させて、トリエチルアミンなどの3級アミン、ある

いはプロピレンオキサイドなどのエポキシ化合物、ジヒドロピランなどの不飽和環状エーテル化合物の存在下にジカルボン酸ジクロリドを作用させることで一般式

(1) のポリマーを合成することが出来る。また、ヒドロキシジアミノ化合物、ジアミン化合物をN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ガンマブチロラクトンなどの極性溶媒中で対応するテトラカルボン酸二無水物、ヒドロキシテトラカルボン酸二無水物などを作用させることで、一般式(2)、(3)のポリマーを合成することが出来る。さらに、テトラカルボン酸二無水物、ヒドロキシテトラカルボン酸二無水物をN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ガンマブチロラクトンなどの極性溶媒中で、メタノール、エタノールなどのアルコール類とピリジン、トリエチルアミンなどのアミン触媒の存在下に作用させ、対応するジカルボン酸ジエステルを合成し、ここにジシクロヘキシルカルボジイミドなどの脱水縮合剤の存在下に、ヒドロキシジアミノ化合物、ジアミン化合物を作用させることで、一般式(2)、(3)のポリマーを得ることが出来る。

【0033】本発明に用いられる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ガンマブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性の非プロトン溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、トルエンなどの芳香族炭化水素類などの溶剤を単独、または混合して使用することができる。

【0034】また、二酸化ケイ素、二酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0035】さらにシリコンウェハーなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスに0.5から10重量%添加したり、前もって下地基板をこのような薬液で処理したりすることもできる。

【0036】ワニスに添加する場合、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、などのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミニキレート剤をワニス中のポリマーに対して0.5から10重量%添加する。

【0037】基板を処理する場合、上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量%溶解させた溶液をスピニコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処

理をする。場合によっては、その後 $50^{\circ}\text{C}$ から $300^{\circ}\text{C}$ までの温度をかけることで、基板と上記カップリング剤との反応を進行させてから使用する。

【0038】次に、本発明の感光性組成物を用いて耐熱性樹脂パターンを形成する方法について説明する。

【0039】本発明の感光性組成物を基板上に塗布する。基板としてはシリコンウェハー、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピンドルコート、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、 $0.1$ から $150\mu\text{m}$ になるように塗布される。

【0040】次に感光性組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性組成物皮膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、 $50^{\circ}\text{C}$ から $150^{\circ}\text{C}$ の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

【0041】次に、この感光性組成物皮膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線( $365\text{nm}$ )、h線( $405\text{nm}$ )、g線( $436\text{nm}$ )を用いるのが好ましい。しかしながら、 $450\sim550\text{nm}$ の可視光線、 $350\text{nm}$ 以下の紫外線、電子線、X線などを使用することもできる。

【0042】耐熱性高分子前駆体パターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去することによって達成される。現像液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アーブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペントノン、シクロヘキサン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、酢酸、炭酸などの酸を水に加えてリンス処理を

しても良い。

【0043】現像後、 $200^{\circ}\text{C}$ から $500^{\circ}\text{C}$ の温度を加えて耐熱性樹脂皮膜に変換する。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、 $130^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $350^{\circ}\text{C}$ で各30分づつ熱処理する。あるいは室温より $400^{\circ}\text{C}$ まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【0044】本発明による感光性組成物により形成した耐熱性樹脂皮膜は、半導体のパッシバーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜などの用途に用いられる。

【0045】

【実施例】以下発明をより詳細に説明するために、実施例で説明する。

【0046】特性の測定方法

膜厚の測定

大日本スクリーン社製光学式膜厚測定装置ラムダエースSTM-602を用いて、屈折率 $1.64$ で感光性耐熱性樹脂前駆体組成物の膜厚を測定した。

【0047】感度の測定

6インチシリコンウェハーに感光性ポリイミドのワニスを $80^{\circ}\text{C} \times 3\text{分} + 100^{\circ}\text{C} \times 3\text{分}$ のホットプレートのベークの後に $10\mu\text{m}$ となるように大日本スクリーン(株)製SCW-636にてスピンドルコートした。塗布後、SCW-636の4インチシリコンウェハー上に $350$ 度での熱処理後の膜厚が $10\text{ミクロン}$ になるようにスピンドルコートした。これをGCW社製i線ステッパーDSW-8000を使用して、露光量 $50\text{mJ/cm}^2$ ( $100\text{msec}$ )から $1500\text{mJ/cm}^2$ ( $3000\text{msec}$ )まで $25\text{mJ/cm}^2$ ( $50\text{msec}$ )刻みでフォーカス $0\mu\text{m}$ にて露光処理を行った。

【0048】露光後、SCW-636のホットプレートで $110^{\circ}\text{C}$ で1分熱処理をした後、実施例、比較例に記載した現像液にウェハーを浸漬して現像を行った。現像時間は、 $1500\text{mJ/cm}^2$ で露光した部分が溶解した時間の1.5倍後とした。この現像後に、露光部が完全に溶解している露光量を感度とした。感度が $400\text{mJ/cm}^2$ 以上となると、ウェハー1枚当たりの露光時間が長くなりすぎるために生産効率が低下し、感度が $100\text{mJ/cm}^2$ 以下となると、露光量の正確な制御が難しくなるために、パターンの再現性に問題が生じる場合が多い。

【0049】耐有機溶媒性の測定

4インチシリコンウェハー上に大日本スクリーン社製のコーダーデベロッパーSCW-636のコーダー部により大日本スクリーン社製SCW-636のホットプレートで $100^{\circ}\text{C}$ で3分のプリベーク後の膜厚が $10\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$ となるようにスピンドルコートした膜を作成し、上記条件でプリベークした。

【0050】この膜を0.5%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒処理し、その後超純水で1分リーン処理した。

【0051】このウェハーを光洋リンドバーグ社製イナートオーブンINH-15にて100°Cで10分、200°Cで30分、その後350°Cで1時間、窒素中（酸素濃度20ppm以下）で熱処理した。

【0052】熱処理後の膜にN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を1滴滴下し、ヤマト科学社製イナートオーブンDT-43にて200°Cで3分加熱した後、NMPを滴下した周辺の状況を目視にて観察した。耐有機溶剤性が悪い場合、NMPを滴下した周辺にクラック、溶解したような跡などが見られる。

#### 【0053】粘度の測定

トキメック社製EHD型粘度計を用いて、25±1度にて測定を行った。

#### 【0054】合成例1 t-ブトキシカルボニル化したジヒドロキシジアミンの合成

乾燥窒素気流下、（3-アミノ-4ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAHF）18.3g（0.05モル）をテトラヒドロフラン100mlに20°Cで溶解させる。ここにt-ブトキシカリウム11.2g（0.1モル）を加えて、30分攪拌を続けて、ペースト状の液とした。さらに、二炭酸t-ブチル24.0g（0.11モル）をテトラヒドロフラン20mlに溶解させた溶液を5分かけて滴下した。滴下終了後、20°Cで3時間攪拌を続けた。攪拌終了後、1%酢酸水2lに投入して得られる沈殿物を回収し、純水で洗浄を繰り返し、エタノールで再結晶した。

#### 【0055】実施例1

乾燥窒素気流下、無水ピロメリット酸（PMDA）10.9g（0.05モル）と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物（BTDA）16.1g（0.05モル）をガンマブチロラクトン（GBL）200gに溶解させた。ここに9.2gのエタノール（0.2モル）、ピリジン14gを加えて50度で3時間反応を行った。この溶液に氷浴で冷却し、内部の温度を5°Cにした。ここに41.2gのジシクロヘキシリカルボジイミド（0.2モル）をGBL50gに溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。さらに2,2-ビス（メタアミノ-パラヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAHF）36.6g（0.1モル）をGBL150gに溶解させた溶液を30分かけて滴下した。この溶液を氷冷下3時間反応させ、次いで50度で1時間反応させた。反応終了後、溶液を10°Cに冷却し、t-ブトキシカリウム16.8g（0.15モル）を加えた。30分後に二炭酸（t-ブチル）34.9g（0.16モル）を加えて、10°Cで1時間、その後室温で3時間反応させ、フェノール性水酸基のおよそ2/3がt-ブトキシカルボニル基で保護されたポリヒドロ

キシアミド酸エステルを得た。この溶液から析出した尿素化合物、塩を沪過で除き、沪液を5lの1%酢酸水に投入して保護されたポリヒドロキシアミド酸エステルの沈殿を生成した。この沈殿を集めて、水とメタノールで洗浄の後に真空乾燥機で50度で24時間乾燥した。このポリヒドロキシアミド酸エステルのフッ素原子含有量は13.2重量%、ケイ素含有ジアミンの配合量は0モル%であった。

【0056】このポリマー10gと1,8-ナフタルイミジルトリフレート0.5gをGBL30gに溶解させて25°Cでの粘度が1Pa·sであった感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスAを得た。このものはイミド化率は5%、イソイミド化率は10%であった。

【0057】これは2.38%のテトラメチルアンモニウム水溶液で現像が行え、この感度は250mJ/cm<sup>2</sup>と非常に良好であった。耐有機溶剤性も問題なかつた。

#### 【0058】実施例2

乾燥窒素気流下、BAHF 18.3g（0.05モル）をジメチルアセトアミド50mlに溶解させ-10°Cに冷却した。ここにグリシジルメチルエーテル34.8g（0.6モル）を加えた。この溶液にイソフタル酸ジクロリド11g（0.054モル）をテトラヒドロフラン30mlに溶解させた溶液を20分かけて滴下した。滴下終了後、1時間-10°Cで反応させ、その後20°Cで6時間攪拌を続けた。

【0059】この後、t-ブトキシカリウム7.5g（0.067モル）を加えて、20分攪拌を続けた。ここに、二炭酸t-ブチル15.3g（0.07モル）をテトラヒドロフラン30mlに溶解させた溶液を2分間で滴下した。滴下終了後、20°Cで3時間反応を続けた。

【0060】反応終了後、得られた溶液を1%酢酸水10lに投入してポリマーの沈殿を得た。さらに水で十分洗浄してろ過したポリマーを100°Cの真空乾燥機で20時間乾燥させて、t-ブトキシカルボニル基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシアミドの固体を得た。このポリヒドロキシアミドのフッ素原子含有量は18.2重量%、ケイ素含有ジアミンの配合量は0モル%であった。

【0061】このポリマー10gと1,8-ナフタルイミジルカンファースルフォネート0.5gをGBL30gに溶解させて25°Cでの粘度が0.5Pa·sであった感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスBを得た。

【0062】これは2.38%のテトラメチルアンモニウム水溶液で現像が行え、この感度は200mJ/cm<sup>2</sup>と非常に良好であった。耐有機溶剤性も問題なかつた。

#### 【0063】実施例3

合成例1で得たBAHFの水酸基がt-ブトキシカルボ

(10)

特開平11-202489

ニル基で保護されたジアミン16. 98 g (0. 03モル)をGBL 20m1に溶解させ-10°Cに冷却した。ここにグリシジルメチルエーテル13. 94 g (0. 24モル)を加えた。

【0064】無水トリメリット酸クロリド12. 63 g (0. 06モル)をアセトン30gに溶解させた溶液を上記t-ブトキシカルボニル基で保護されたBAHFの溶液に20分かけて滴下した。滴下終了後、-10°Cで1時間反応させて、続いて溶液の温度を20°Cにまで昇させて30分攪拌を続けた。

【0065】ここにビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン14. 27 g (0. 033モル)、合成例1で合成したt-ブトキシカルボニル基で保護したBAHF 11. 32 g (0. 02モル)と1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1. 74 g (0. 007モル)をGBL 20m1と共に加えて、20°Cで1時間反応させ、さらに3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物9. 31 g (0. 03モル)を加え、20°Cで1時間、その後50°Cで4時間攪拌を続けた。

【0066】反応終了後、溶液を水10lに投入して水酸基がt-ブトキシカルボニル基で保護されたポリヒドロキシアミドアミド酸交互共重合体の沈殿を得た。この沈殿を80°Cの真空乾燥機で20時間乾燥した。このポリマーのフッ素原子含有量は9. 5重量%であり、ケイ素含有ジアミンの配合量はジアミン成分中、11. 7モル%であった。

【0067】このようにして得た水酸基がt-ブトキシカルボニル基で保護されたポリヒドロキシアミドアミド酸交互共重合体の粉体10gと光酸発生剤としてみどり化学製PAI-101 0. 3g、ナフトキノンスルホン酸エステルとして東洋合成製4NT-300 1. 5gをGBL 20m1に溶解させて25°Cでの粘度が2. 0 Pa·sであった感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスCを得た。

【0068】これは、0. 8%のテトラメチルアンモニウム水溶液で現像が行え、この感度は300mJ/cm<sup>2</sup>であった。耐有機溶剤性も問題なかった。

#### 【0069】比較例1

乾燥窒素気流下、BAHF 18. 3 g (0. 05モル)をジメチルアセトアミド50m1に溶解させ-10°Cに冷却した。ここにグリシジルメチルエーテル34. 8 g (0. 6モル)を加えた。この溶液にイソフタル酸ジクロリド11 g (0. 054モル)をテトラヒドロフラン30m1に溶解させた溶液を20分かけて滴下した。滴下終了後、1時間-10°Cで反応させ、その後20°Cで6時間攪拌を続けた。

【0070】反応終了後、得られた溶液を水10lに投入してポリマーの沈殿を得た。このポリマーを100°Cの真空乾燥機で20時間乾燥させて、ポリヒドロキシア

ミドの固体を得た。このポリマーのフッ素原子含有量は23. 0重量%であった。ケイ素含有ジアミンの配合量は0モル%であった。

【0071】このポリマー10gとベンゾイントシレート0. 5gをGBL 30gに溶解させて25°Cでの粘度が0. 8 Pa·sであった感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスDを得た。これはポジ型の像を得ることが出来なかつた。

#### 【0072】比較例2

比較例1で合成したポリヒドロキシアミドの固体10gにナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物として東洋合成製4NT-300を2gを加えて、GBL 30gに溶解させて25°Cでの粘度が1. 0 Pa·sであった感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスEを得た。

【0073】これは1. 2%のテトラメチルアンモニウム水溶液で現像を行ったが、感度が450mJ/cm<sup>2</sup>と低いことが判った。

#### 【0074】比較例3

乾燥窒素気流下、BAHF 18. 3 g (0. 05モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 50m1に溶解させた。ここに、4-(ヘキサフルオロイソプロピデン)ジタル酸22. 2 g (0. 05モル)をNMP 20m1と共に加え、25°Cで2時間、その後40°Cで3時間攪拌を続けた。この後、溶液を30°Cにして、無水酢酸15. 3 g (0. 15モル)とピリジン23. 7 g (0. 3モル)をNMP 50m1に加えた溶液を10分かけて滴下した。このまま、30°Cで12時間反応を続けた。反応終了後、1%酢酸水2lに投入して、可溶性ポリイミドの沈殿を得た。沈殿をろ過で集め、水で十分洗浄した後、100°Cの真空乾燥機で20時間乾燥を行った。このポリマーのフッ素原子含有量は28. 1重量%であった。ケイ素含有ジアミンの配合量は0モル%であった。

【0075】この可溶性ポリイミドの粉体10gとピロガロールトリトシレート0. 5gをNMP 30gに溶解させ、感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスFを得た。この感度は300mJ/cm<sup>2</sup>であったが、耐有機溶剤性が悪く、NMPを滴下した周辺が溶解し、クラックが発生していた。

#### 【0076】比較例4

実施例3と同様な条件で合成したポリマー溶液に無水トリフルオロ酢酸18. 9 g (0. 09モル)を加えて、30°Cで10時間攪拌を続けた。攪拌終了後、1%酢酸水2lに投入して、可溶性ポリイソイミドの沈殿を得た。沈殿をろ過で集め、水で十分洗浄した後、100°Cの真空乾燥機で20時間乾燥を行った。

【0077】このポリマー10gと1, 8-ナフタルイミジルカソルファースルフォネート0. 5gをNMP 30gに溶解させ、感光性耐熱性樹脂前駆体組成物Gのワニスを得た。これはi線の吸収が大きく、良好なポジ型の

( 1 1 )

特開平 11 - 202489

像を得ることが出来なかつた。

【 0 0 7 8 】

【発明の効果】本発明によれば、環境に優しいアルカリ

水溶液で現像でき、かつ膜厚が厚い状態でも感度の優れたポジ型の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を得ることができる。